

Фенилтрифторсилан в синтезе Si-фторсодержащих внутрикомплексных соединений

Гребнева Е.А.,*^а Трофимова О.М.,^а Чернов Н.Ф.,^б Воронков М.Г.^а

^а Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1. Факс: 3952 419346; тел: 3952 427545; E-mail: omtrof@irioch.irk.ru

^б Восточно-Сибирская государственная академия образования, Россия, Иркутск, ул. Нижняя Набережная, 6.

Реакция нуклеофильного замещения, протекающая с расщеплением связи Ph-Si в фенилтрифторсилане, является перспективным методом синтеза новых типов Si-фторсодержащих внутрикомплексных кремнийорганических соединений, атом кремния в которых пента- или гексакоординирован. Состав и строение синтезированных внутрикомплексных соединений подтверждено методами мультитядерной ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si ЯМР и ИК-спектроскопией, РСА, а так же квантово-химическими расчетами.

Введение

Специфическая реакционная способность связи C-Si в фенилтрифторсилане (PhSiF_3) по отношению к нуклеофильным и электрофильным реагентам, повышенная склонность к комплексообразованию и избирательность разрыва связи Si-F, представляют большой синтетический и теоретический интерес¹⁻³. Благодаря этим особенностям PhSiF_3 оказался оригинальным и эффективным реагентом и синтоном в элементоорганическом и органическом синтезе.

Реакции фенилтрифторсилана, протекающие с расщеплением связи C-Si или Si-F, свидетельствующие о возможности его использования в препаративной элементоорганической и органической химии, рассмотрены ниже.

Результаты и обсуждение

Наибольший интерес среди химических превращений PhSiF_3 привлекают реакции, протекающие с расщеплением связи Ph-Si.

Реакция PhSiF_3 с 8-гидрокси- или 8-меркаптохинолином $\text{NC}_9\text{H}_6\text{YH}$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}$) протекает с расщеплением связи C-Si и образованием внутрикомплексных гетероциклических производных пентакоординированного кремния ($\text{N} \rightarrow \text{Si}$) 8-(трифторсилокси)- или ($\text{N} \rightarrow \text{Si}$) 8-(трифторсилитио)хинолина (выход 71% и 54% соответственно), в которых фрагмент $\text{YC}_9\text{H}_6\text{N}$ является бидентатным лигандом (схема 1)⁴.

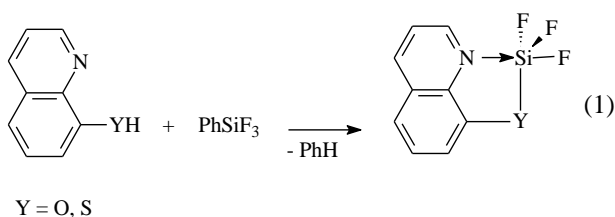


Схема 1. Расщепление связи C-Si в PhSiF_3 8-гидрокси- или 8-меркаптохинолином

В молекулах $\text{NC}_9\text{H}_6\text{YSiF}_3$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}$) атом кремния связан с атомом O или S валентной связью Y-Si, а донорно-акцепторная связь $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ замыкает пятичленный координационный цикл. Этой реакции способствует повышенная нуклеофильность атома азота фрагмента $\text{NC}_9\text{H}_6\text{YH}$ по сравнению с атомом O или S.

Взаимодействие PhSiF_3 с 8-(триметилсилокси)- или 8-(триметилсилитио)хинолином (схема 2) протекает как реакция пересилилирования с расщеплением связи Si-F, элиминированием триметилфторсилана и образованием ранее неизвестных ($\text{N} \rightarrow \text{Si}$) 8-(фенилдифторсилокси)- или ($\text{N} \rightarrow \text{Si}$) 8-(фенилдифторсилитио)хинолина (выход 62% и 75% соответственно)⁴.

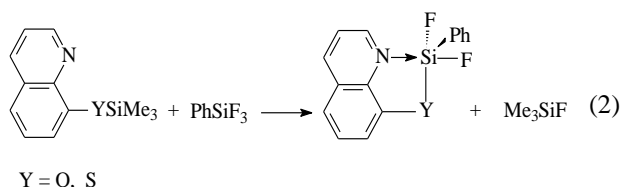


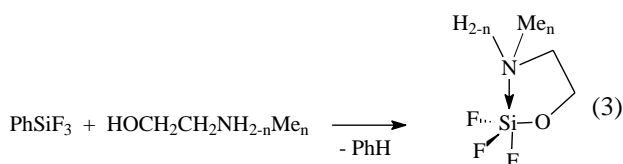
Схема 2. Реакция пересилилирования

На наличие внутримолекулярного координационного взаимодействия $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ в 8-(фенилдифторсилитио)хинолине указывают смещение химического сдвига ^{29}Si (-79.8 м. д.) в спектре ЯМР в сильное поле и уменьшение КССВ ^{29}Si - ^{19}F (264 Гц) по сравнению с таковыми для модельного соединения с тетракоординированным атомом кремния Ph_2SiF_2 (-28.65 м. д., 292 Гц соответственно). Химический сдвиг в спектре ЯМР ^{19}F 8-(фенилдифторсилитио)- и 8-(трифторсилокси)хинолина (-136.9 м. д., -137.43 м. д.) соответствует резонансу ядра атома фтора в соединениях пентакоординированного кремния.

В ИК спектрах соединений $\text{NC}_9\text{H}_6\text{YSiF}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}$, $\text{Y} = \text{O}$; $\text{X} = \text{Ph}$, $\text{Y} = \text{S}$) полосы валентных колебаний связей Si-F соответствуют тригонально-бипирамидальному окружению атома кремния. В спектре $\text{NC}_9\text{H}_6\text{OSiF}_3$ это полосы колебаний

аксиальной связи Si-F_{акс} при 680 см⁻¹ и экваториальных связей Si-F_{экв} при 720 и 820 см⁻¹. Близкие значения частот νSi-F присутствуют и в ИК спектре NC₉H₆SSiF₂Ph (670, 750, 880 см⁻¹ соответственно).

Исследуя реакции расщепления связи C-Si в фенилтрифторсилане мы установили, что взаимодействие PhSiF₃ с 2-гидроксиэтиламином, его моно- или ди-*N*-метил производными протекает с расщеплением связи C-Si, выделением бензола и образованием соответствующих внутрикомплексных трифторгипосилатранов (выход 65-80%), содержащих пентакоординированный атом кремния и короткую трансаннулярную донорно-акцепторную связь N→Si в пятичленном координационном цикле (схема 3)⁵.



$n = 0-2$

Схема 3. Синтез 1,1,1-трифторгипосилатранов

Взаимодействие PhSiF₃ с бис(2-гидроксиэтил)амином протекает с расщеплением связи C-Si и Si-F и приводит к бициклическому 1,1-дифторквазисилатрану F₂Si(OCH₂CH₂)₂NH, содержащему координационную связь N→Si и пентакоординированный атом кремния (схема 4)⁶.

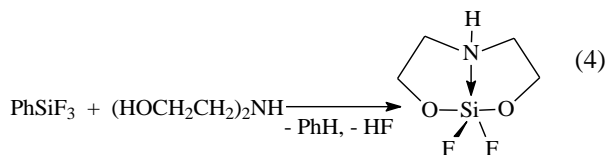
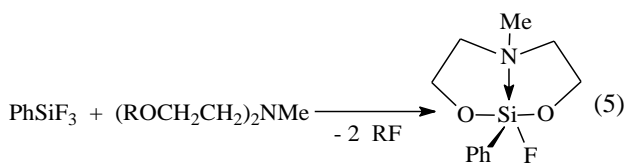


Схема 4. Синтез 1,1-дифторквазисилатрана

Более короткой координационной связи N→Si в 1,1-дифторквазисилатране ($l_{\text{N} \rightarrow \text{Si}}$ 1.981 Å)⁶, по сравнению с силатранами (за исключением оксониевого комплекса BF₄⁻[Me₂OSi(OCH₂CH₂)₃N]⁺)⁷ и квазисилатранами⁸, изученными методом рентгеновской дифракции, до сих пор не обнаружено. Смещение атома кремния ΔSi из экваториальной плоскости OFO бипирамиды в F₂Si(OCH₂CH₂)₂NH (0.11 Å) короче, чем в силатранах (0.12-0.21 Å).

Реакцией PhSiF₃ с *N*-метил-бис(2-гидроксиэтил)- или *N*-метил-бис(2-триметилсилоксиэтил)амином выделен ранее неизвестный 1-фенил-1-фтор-5-метилквазисилатран (схема 5)^{6,9}.



R = H, Me₃Si

Схема 5. Синтез 1-фтор-1-фенил-5-метил-квазисилатрана

Координационный полиэдр атома кремния – несколько искаженная тригональная бипирамида. Длина координационной связи N→Si составляет 2.175 Å, что на 1.475 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов азота и кремния⁶.

При взаимодействии PhSiF₃ с трис(2-гидроксиэтил)амином одновременно образуются 1-фторсилатран и 1-фенилсилатран в мольном соотношении 1:3, в результате двух параллельных реакций: алкоголиза двух связей Si-F и протолиза связи C-Si или алкоголиза всех трех связей Si-F (схема 6)¹⁰.

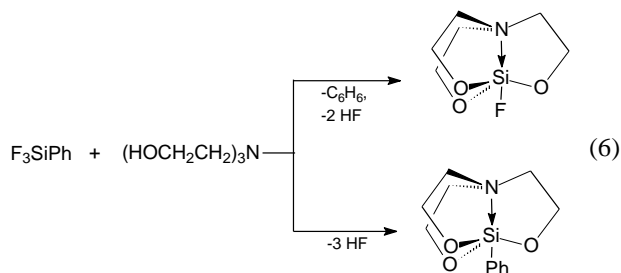


Схема 6. 1-Фтор- и 1-фенилсилатраны

Реакция PhSiF₃ с трис(2-триметилсилоксиэтил)амином в гексане приводит к ожидаемому 1-фенилсилатрану (выход 86%), (схема 7).

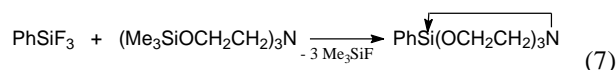


Схема 7. 1-Фенилсилатран

Реакция PhSiF₃ с 3-гидрокси-2-метил-4-пироном (мальтол) – доступным природным лигандом, обладающим комплексом практически полезных свойств, протекает с одновременным расщеплением связей C-Si и Si-F и образованием спироциклического (C=O→Si←O=C') бис(2-метил-4-пироно-3-окси)дифтор-λ⁶-силикония (выход 71%), (схема 8)¹¹.

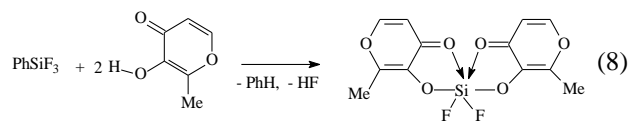


Схема 8. Синтез бис(2-метил-4-пироно-3-окси)дифтор-λ⁶-силикония

В его молекуле центральный гексакоординированный атом кремния, связывает два пятичленных координационных цикла в координационный узел O₄SiF₂ с *транс*-расположением связей Si-F и C=O→Si в координационном полиэдре. Координационный полиэдр атома кремния – несколько искаженный октаэдр¹².

Исследуя реакцию S_N2 замещения связи C-Si в PhSiF₃ для синтеза новых внутрикомплексных соединений с гипервалентным атомом кремния, мы использовали в качестве нуклеофила бидентантный лиганд – пиридин-2-карбоновую кислоту (PicH). Взаимодействие PhSiF₃ с PicH протекает с

расщеплением связи Si-C и Si-F образуя смесь двух гексакоординированных бициклических изомеров бис(пиридин-2-карбокси)дифтор(λ^6)силикония (F_2SiPic_2) с эквивалентными (**a**) и неэквивалентными атомами фтора (**б**) в соотношении 1.5:1 (общий выход 58%), (схема 9).

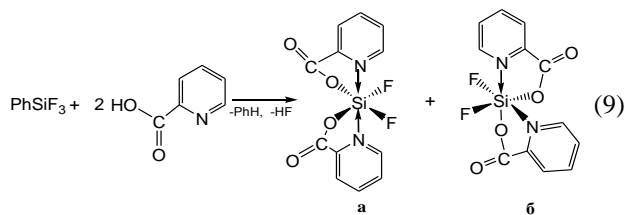


Схема 9. Синтез бис(пиридин-2-карбокси)-дифтор(λ^6)силикония

В противоположность реакции 9, $PhSiF_3$ с *O*-триметилсилильным производным $PicH$ реагирует с образованием пентакоординированного комплекса бис(пиридин-2-карбокси)-1-фтор-1-фенил(λ^5)-силикония ($PhFSiPic_2$), (выход 60%), (схема 10).

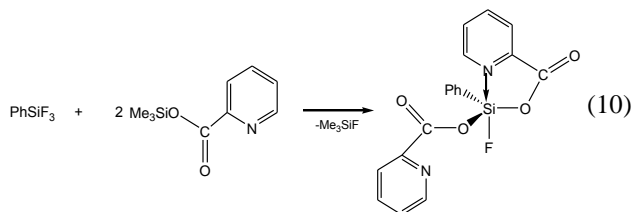


Схема 10. Синтез бис(пиридин-2-карбокси)-1-фтор-1-фенил(λ^5)силикония

Состав и строение синтезированных внутрикомплексных кремнийорганических соединений подтверждено методами мультаядерной 1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si ЯМР и ИК-спектроскопией, рентгеноструктурным анализом, а так же квантово-химическими расчетами.

Экспериментальная часть

Бис(пиридин-2-карбокси)дифтор(λ^6)силиконий. Фенилтрифторсилан (1.81 г, 11 ммоль) прикапывали к раствору пиридин-2-карбоновой кислоты (0.6 г, 5 ммоль) в 10 мл C_6H_6 . Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч при 25-27°C. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали бензолом. Выход бис(пиридин-2-карбокси)дифтор(λ^6)силикония 0.88 г, 58 %, т.пл. 105-107°C. Вычислено $C_{12}H_{13}F_2N_4O_4Si$: C, 46.45; H, 2.60; N, 9.03; F, 12.25; Si, 9.05. Найдено: C, 46.12; H, 2.78; N, 8.87; F, 11.86; Si, 9.14. ^{29}Si NMR (DMSO- d_6): -175 ÷ -182 м.д. (область гексакоординированного кремния).

a 1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.13 (д, 3H, $J_{3-4} = 7.7$ Гц), δ 8.33 (дд, 4H, $J_{4-5} = 6.7$ Гц), δ 7.90 (дд, 5H, $J_{5-6} = 5.3$ Гц), δ 8.72 (д, 6H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6): δ 143.59 (C-2); δ 122.93 (C-3); δ 142.46 (C-4); δ 128.51 (C-5); δ 142.86 (C-6); δ 162.14 (CO). ^{15}N NMR (DMSO- d_6):

-117.1. ^{19}F NMR (DMSO- d_6): -119.77 ($J_{Si-F} = 148$ Гц). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 865, 822 (Si-F).

б 1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.22 (д, 3H, $J_{3-4} = 7.7$ Гц), δ 8.28 (дд, 4H, $J_{4-5} = 6.7$ Гц), δ 7.87 (дд, 5H, $J_{5-6} = 4.9$ Гц), δ 8.79 (д, 6H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6): δ 145.63 (C-2), δ 125.86 (C-3), δ 141.51 (C-4), δ 128.51 (C-5), δ 147.29 (C-6), δ 164.27 (CO). ^{15}N NMR (DMSO- d_6): -105.8. ^{19}F NMR (DMSO- d_6): -139.19 ($J_{F-F} = 24.4$ Гц, $J_{Si-F} = 135.8$ Гц), -141.04 ($J_{Si-F} = 122.1$ Гц). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 847, 795 (Si-F).

Бис(пиридин-2-карбокси)-1-фтор-1-фенил(λ^5)-силиконий. К фенилтрифторсилану (1.53 г, 9 ммоль) прикапывали $PicSiMe_3$ (1.85 г, 9 ммоль) в 10 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при 25-27°C. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали бензолом. Выход бис(пиридин-2-карбокси)-1-фтор-1-фенил(λ^5)-силикония 1.98 г, 60 %, т.пл. 89-91°C. Вычислено $C_{18}H_{13}FN_2O_4Si$: C, 58.69; H, 3.56; N, 7.60; F, 5.16; Si, 7.62. Найдено: C, 58.51; H, 3.78; N, 7.22; F, 5.03; Si, 7.69. ^{19}F NMR ($CDCl_3$): -130.56 ($J_{Si-F} = 244.0$ Гц), ^{29}Si NMR (DMSO- d_6): от -75.1 м.д. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 892 (Si-F).

Библиографический список

- 1 Пономаренко В.А., Игнатенко М.А. Химия фторкремнийорганических соединений. Москва: Наука, **1979**. 192 с.
- 2 Одабашян Г.В., Пономаренко В.А., Петров А.Д. // Успехи химии. **1961**. Т. 30. С. 941.
- 3 Pike R.M., Koziski K.A. // Journal of Organometallic Chemistry Library. **1980**. Vol. 9. P. 41.
- 4 Voronkov M.G., Trofimova O.M., Chernov N.F., Albanov A.I., Chiparina N.N., Grebneva E.A. // Applied Organometallic Chemistry. **2005**. Vol. 19. P. 538.
- 5 Воронков М.Г., Гребнева Е.А., Трофимова О.М., Чернов Н.Ф., Албанов А.И., Чипанина Н.Н. // Доклады академии наук. **2006**. Т. 409. С. 779.
- 6 Korlyukov A.A., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Grebneva E.A., Albanov A.I., Trofimova O.M., Zel'bst E.A., Voronkov M.G. // Journal of Organometallic Chemistry. **2009**. Vol. 694. P. 607.
- 7 Garant R.J., Daniels L.M., Das S.K., Janakiraman M.N., Jacobson R.A., Verkade J.G. // Journal of American Chemical Society. **1991**. Vol. 113. P. 5728.
- 8 Селина А.А., Карлов С.С., Зайцева Г.С. // Химия гетероциклических соединений. **2006**. № 12. С. 1777.
- 9 Воронков М.Г., Албанов А.И., Гребнева Е.А., Трофимова О.М., Чернов Н.Ф., Чипанина Н.Н. // Журнал общей химии. **2006**. Т. 76. С. 1938.
- 10 Воронков М.Г., Албанов А.И., Гребнева Е.А., Трофимова О.М., Чернов Н.Ф., Чипанина Н.Н. // Журнал общей химии. **2006**. Т. 76. С. 1942.
- 11 Аксаментова Т.Н., Чипанина Н.Н., Воронков М.Г., Гребнева Е.А., Албанов А.И., Трофимова О.М., Муха С.А., Сухов Б.Г. // Журнал общей химии. **2009**. Т. 79. С. 100.
- 12 Воронков М.Г., Корлюков А.А., Зельбст Э.А., Гребнева Е.А., Трофимова О.М., Антипин М.Ю. // Журнал структурной химии. **2009**. Т. 50. С. 1256.